

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-234834

(43)Date of publication of application : 23.08.1994

(51)Int.Cl.

C08G 63/183

C08G 63/78

(21)Application number : 05-310915

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 10.12.1993

(72)Inventor : SHIRAKI SHIGEMI
TANAKA YASUHIRO
SAKAI KATSUYUKI

(30)Priority

Priority number : 64 83356
64 94597Priority date : 31.03.1989
14.04.1989

Priority country : JP

JP

(54) PRODUCTION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyethylene terephthalate scarcely containing oligomers such as cyclic trimer, hardly causing stain of molds, excellent in moldability and heat resistance and useful for bottles, etc., by esterifying terephthalic acid, etc., with ethylene glycol, etc., and polymerizing the resultant ester under specific conditions.

CONSTITUTION: Terephthalic acid (ester forming derivative) is esterified with ethylene glycol and the this resultant esterified product is heat-melted in the presence of a polycondensation catalyst to carry out liquid phase polycondensation. The resultant polycondensate is heated at a temperature not higher than a melting point under inert atmosphere to carry out solid phase polycondensation and the resultant solid phase polycondensate is brought into contact for 5min to 10hr with steam or steam-containing gas having a temperature kept to 70-150° C and the polycondensation catalyst contained in the polymer is deactivated to provide the objective polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2583008

[Date of registration] 21.11.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234834

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 63/183 63/78	NMF	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平5-310915	(71)出願人	000005887
(62)分割の表示	特願平2-82350の分割		三井石油化学工業株式会社
(22)出願日	平成2年(1990)3月29日		東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(31)優先権主張番号	特願平1-83356	(72)発明者	白 木 茂 美
(32)優先日	平1(1989)3月31日		山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
(33)優先権主張国	日本(JP)		三井石油化学工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平1-94597	(72)発明者	田 中 康 裕
(32)優先日	平1(1989)4月14日		山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
(33)優先権主張国	日本(JP)		三井石油化学工業株式会社内
		(72)発明者	酒 井 勝 幸
			山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
			三井石油化学工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 ポリエチレンテレフタレート製造方法

(57)【要約】

【構成】 テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化するエステル化工程と、上記エステル化工程で得られたエステル化物を重縮合触媒の存在下で加熱溶融する液相重縮合工程と、上記液相重縮合工程で得られた重縮合反応物を不活性雰囲気下で溶融点以下の温度に加熱する固相重縮合工程と、上記固相重縮合工程で得られた重縮合反応物を70℃～150℃の温度の水蒸気または水蒸気含有ガスに5分間～10時間接触させる水蒸気処理工程とを含むことを特徴とするポリエチレンテレフタレートの製造方法。

【効果】 成形時に生成する環状三量体などのオリゴマー類の量が少なく、しかも成形時にポリエチレンテレフタレート中に含まれる環状三量体などのオリゴマー類の総量が少ないため、成形時に金型汚れが発生しにくい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化するエステル化工程と、上記エステル化工程で得られたエステル化物を重縮合触媒の存在下で加熱熔融する液相重縮合工程と、上記液相重縮合工程で得られた重縮合反応物を不活性雰囲気下で溶融点以下の温度に加熱する固相重縮合工程と、

上記固相重縮合工程で得られた重縮合反応物を70℃～150℃の温度の水蒸気または水蒸気含有ガスに5分間～10時間接触させて、ポリエチレンテレフタレート中に含まれる重縮合触媒を失活させる水蒸気処理工程とを含むことを特徴とするポリエチレンテレフタレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、ボトルをはじめとしてフィルム、シート形成用などに用いられるポリエチレンテレフタレートの製造方法に関し、さらに詳しくは、成形時に金型汚れが発生しにくいポリエチレンテレフタレートを得ることができるようなポリエチレンテレフタレートの製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来より、調味料、油、飲料、化粧品、洗剤などの容器の素材としては、充填内容物の種類およびその使用目的に応じて種々の樹脂が採用されている。

【0003】これらのうちでポリエチレンテレフタレートは機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリア性に優れているので、特にジュース、清涼飲料、炭酸飲料などの飲料充填用容器の素材として好適である。

【0004】このようなポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化触媒の存在下でエステル化した後、重縮合触媒の存在下で液相重縮合し、次いで固相重縮合して得ることができる。そしてこのポリエチレンテレフタレートは、射出成形機械などの成形機に供給して中空成形体用ブリフォームを成形し、このブリフォームを所定形状の金型に挿入し延伸ブロー成形したり、さらに熱処理（ヒートセット）して中空成形容器に成形されるのが一般的である。

【0005】ところが、上記したような製造方法で得られる従来公知のポリエチレンテレフタレートには、環状三量体などのオリゴマー類が含まれており、この環状三量体などのオリゴマー類がブロー成形金型内面や金型

いた。

【0006】このような金型汚れは、得られるボトルの表面肌荒れや白化の原因となる。もしボトルが白化してしまうと、そのボトルは廃棄しなければならない。このため従来公知のポリエチレンテレフタレートをを用いてボトルを成形する際に、金型汚れを頻繁に除去しなければならない、ボトルの生産性が著しく低下してしまうという大きな問題点があった。

【0007】本発明者らは、上記のような現状に鑑み、成形時に金型汚れを発生させにくいポリエチレンテレフタレートを得るべく鋭意研究したところ、成形時に金型汚れが発生する主な原因は、ポリエチレンテレフタレートの成形時に環状三量体などのオリゴマー類が多量に生成してポリエチレンテレフタレート中に含まれる環状三量体などのオリゴマー類の総量が増加してしまうことにあることを見出した。

【0008】本発明者らは、上記のような知見に基いてさらに検討したところ、一連の連続工程により得られるポリエチレンテレフタレートを水と接触させることにより成形時の環状三量体などのオリゴマー総量の増加を抑制できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】なお特開昭59-25815号公報には、ポリエチレンテレフタレートを固相重縮合するに先立って、ポリエチレンテレフタレートを結晶化させるために、ポリエチレンテレフタレート粉粒体を110℃以上の加熱水蒸気で処理する方法が開示されている。

【0010】また特開昭59-219328号公報には、固有粘度が少なくとも0.4dl/g以上であり、密度が1.35g/cm³以下であるエチレンテレフタレート単位を主たる繰返し単位とするポリエステルを、水分率が少なくとも0.2重量%以上になるように調湿する工程、140℃以上の温度で予備結晶化する工程、および180℃以上240℃以下の温度で不活性ガス雰囲気下または減圧下で固相重合する工程を含むことを特徴とする高重合度ポリエステルの製造方法が開示されている。

【0011】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、成形時でのオリゴマーの生成量が少なく、金型汚れを発生させにくいポリエチレンテレフタレートを得ることができるようなポリエチレンテレフタレートの製造方法を提供することを目的としている。

【0012】

【発明の概要】本発明に係るポリエチレンテレフタレートの製造方法は、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化するエステル化工程と、上記エステル化工程で得られたエステル化物を重縮合触媒の存在下で加熱熔融する液相重縮合工程と、上記液相重縮合工程で得られた重縮合反応物を不活性雰囲気下で溶融

点以下の温度に加熱する固相重縮合工程と、上記固相重縮合工程で得られた重縮合反応物を70℃～150℃の温度の水蒸気または水蒸気含有ガスに5分間～10時間接触させて、ポリエチレンテレフタレート中に含まれる重縮合触媒を失活させる水蒸気処理工程とを含むことを特徴としている。

【0013】本発明に係るポリエチレンテレフタレートの製造方法により得られたポリエチレンテレフタレートは、成形時に生成する環状三量体などのオリゴマーの量が少なく、したがって金型汚れが発生しにくい。

【0014】

【発明の具体的説明】以下本発明に係るポリエチレンテレフタレートの製造方法について具体的に説明する。

【0015】本発明に係るポリエチレンテレフタレートの製造方法は、エステル化工程と、エステル化工程で得られたエステル化物を加熱溶解する液相重縮合工程と、液相重縮合工程で得られた重縮合反応物を溶融点以下の温度に加熱する固相重縮合工程と、固相重縮合工程で得られた重縮合反応物を水蒸気または水蒸気含有ガスと接触させる水蒸気処理工程とを含む。

【0016】本発明に係るポリエチレンテレフタレートの製造方法は、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とを原料として用いて行なわれるが、このポリエチレンテレフタレートには20モル%以下の他のジカルボン酸および/または他のグリコールが共重縮合されていてよい。

【0017】テレフタル酸以外の共重縮合に用いられるジカルボン酸としては、具体的にはフタル酸、イソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などが挙げられる。

【0018】エチレングリコール以外の共重縮合に用いられるグリコールとしては、具体的にはトリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールなどの脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノールなどの脂環族グリコール、ビスフェノール類、ハイドロキノン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンなどの芳香族ジオール類などが挙げられる。

【0019】上記したようなテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とを含む原料は、エステル化される。具体的にはまず、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とを含むスラリーを調製する。

【0020】このようなスラリーには、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体1モルに対して1.02～1.4モル好ましくは1.03～1.3モルのエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体が含まれる。このスラリーは、エステル化反応工程に連続的に供給される。

【0021】エステル化反応は、少なくとも2個のエステル化反応器を直列に連結した装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水を精留塔で系外に除去しながら実施される。エステル化反応を行なう際の反応条件は、第1段目のエステル化反応の温度が通常240～270℃好ましくは245～265℃であり、圧力が通常0.2～3kg/cm²G好ましくは0.5～2kg/cm²Gであり、また最終段目のエステル化反応の温度が通常250～280℃好ましくは255～275℃であり、圧力が通常0～1.5kg/cm²G好ましくは0～1.3kg/cm²Gである。

【0022】したがって、エステル化反応を2段階で実施する場合には、第1段目および第2段目のエステル化反応条件がそれぞれ上記の範囲であり、3段階以上で実施する場合には、第2段目から最終段の1段前までエステル化反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。

【0023】たとえば、エステル化反応が3段階で実施される場合には、第2段目のエステル化反応の反応温度は通常245～275℃好ましくは250～270℃であり、圧力は通常0～2kg/cm²G好ましくは0.2～1.5kg/cm²Gである。これらのエステル化反応の反応率は、それぞれの段階においては、とくに制限はないが、各段階におけるエステル化反応率の上昇と度合が滑らかに分配されることが好ましく、さらに最終段目のエステル化反応生成物においては通常90%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。

【0024】これらのエステル化工程によりエステル化物（低次縮合物）が得られ、このエステル化物の数平均分子量は、通常、500～5000である。このようなエステル化反応はテレフタル酸およびエチレングリコール以外の添加物を添加せずに実施することも可能であり、また後述する重縮合の触媒の共存下に実施することも可能であるが、さらにトリエチルアミン、トリn-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラn-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加して実施すると、ポリエチレンテレフタレートの主鎖中のジオキシエチレンテレフタレート成分単位の割合を比較的低水準に保持できるので好ましい。

【0025】次いで得られたエステル化物は、重縮合触

媒の存在下に減圧下で、得られるポリエチレンテレフタレート融点以上の温度に加熱し、この際生成するグリコールを系外に留去させて重縮合する液相重縮合工程に供給される。

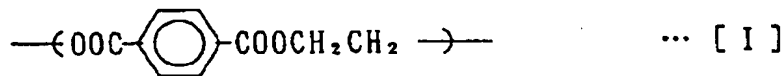
【0026】このような液相での重縮合反応は、1段階で行なっても、複数段階に分けて行なってもよい。複数段階で行なう場合、重縮合反応条件は、第1段階目の重縮合の反応温度が、通常、250～290℃好ましくは260～280℃であり、圧力が、通常、500～20 Torr好ましくは200～30 Torrであり、また最終段階の重縮合反応の温度が通常265～300℃好ましくは270～295℃であり、圧力が通常10～0.1 Torr好ましくは5～0.5 Torrである。

【0027】重縮合反応を2段階で実施する場合には、第1段階目および第2段階目の重縮合反応条件はそれぞれ上記の範囲であり、3段階以上で実施する場合には、第2段階目から最終段階目の1段階までの重縮合反応の反応条件は上記1段階目の反応条件と最終段階目の反応条件との間の条件である。

【0028】たとえば、重縮合反応が3段階で実施される場合には、第2段階目の重縮合反応の反応温度は通常260～295℃好ましくは270～285℃であり、圧力は通常、50～2 Torr 好ましくは40～5 Torr の範囲である。これらの重縮合反応工程の各々において到達される固有粘度(IV)はとくに制限はないが、各段階における固有粘度の上昇の度合いが滑らかに分配されることが好ましく、さらに最終段階目の重縮合反応器から得られるポリエチレンテレフタレートの固有粘度(IV)は通常0.35～0.80 dl/g 好ましくは0.45～0.75 dl/g、さらに好ましくは0.55～0.75 30 dl/g の範囲であることが望ましい。

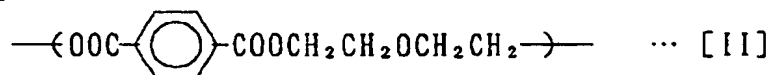
【0029】本明細書において、固有粘度は、ポリエチレンテレフタレート1.2gをo-クロロフェノール15cc中に加熱溶解した後、冷却して25℃で測定された溶液粘度から算出される。

【0030】またこのポリエチレンテレフタレートの密度は、通常1.33～1.35g/cm³であることが望ましい。本明細書において、ポリエチレンテレフタレートの密度は、四塩化炭素およびヘプタンの混合溶媒を用いた密度*



【0034】で表わされるエチレンテレフタレート成分単位(a)の含有率が、95.0～99.0モル%の範囲にあり、一般式 [II]

※【0035】
【化2】



【0036】で表わされるジオキシエチレンテレフタレート成分単位(b)の含有率が、1.0～5.0モル%の

範囲にあることが望ましい。このようにして、最終重縮合反応器から得られたポリエチレンテレフタレートは、

* 勾配管により、23℃の温度で測定される。

【0031】上記のような重縮合反応は触媒および安定剤の存在下に実施されることが好ましい。触媒として二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラn-ブトキシドなどのゲルマニウム化合物、三酸化アンチモンなどのアンチモン触媒およびチタニウムテトラブトキサイドなどのチタン触媒を用いることができる。これらの触媒の中では、二酸化ゲルマニウム化合物を用いると生成するポリエチレンテレフタレートの色相および透明性が優れるので好ましい。また、安定剤としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリn-ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどの燐酸エステル類、トリフェニルホスファイト、トリスドデシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイトなどの垂リン酸エステル類、メチルアッシュドホスフェート、イソプロピルアッシュドホスフェート、ブチルアッシュドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジオクチルホスフェートなどの酸性リン酸エステルおよびリン酸、ポリリン酸などのリン化合物が用いられる。これらの触媒あるいは安定剤の使用割合は、テレフタル酸とエチレングリコールとの混合物の重量に対して、触媒の場合には触媒中の金属の重量として、通常、0.0005～0.2重量%好ましくは0.001～0.05重量%の範囲であり、また安定剤の場合には、安定剤中のリン原子の重量として通常、0.001～0.1重量%好ましくは0.002～0.02重量%の範囲である。これらの触媒および安定剤の供給方法は、エステル化反応工程の段階において供給することもできるし、重縮合反応工程の第1段階目の反応器に供給することもできる。

【0032】本発明で用いられるポリエチレンテレフタレートには、上述のようにテレフタル酸以外のジカルボン酸やエチレングリコール以外のジオールが20モル%以下の量で含まれていてもよいが、特に好ましく用いられるポリエチレンテレフタレートは、一般式 [I]

【0033】

【化1】

通常、溶融押出成形法によって粒状（チップ状）に成形される。

【0037】このような粒状ポリエチレンテレフタレートは、通常2.0～5.0mm、好ましくは2.2～4.0mmの平均粒径を有することが望ましい。このようにして液相重縮合工程を経た粒状ポリエチレンテレフタレートには、固相重縮合工程が加えられる。

【0038】固相重縮合工程に供給される粒状ポリエチレンテレフタレートは、予め固相重縮合を行なう場合の温度より低い温度に加熱して予備結晶化を行なった後、固相重縮合工程に供給してもよい。

【0039】このような予備結晶化工程は、粒状ポリエチレンテレフタレートを乾燥状態で通常、120～200℃好ましくは130～180℃の温度に1分～4時間加熱することによって行なってもよく、あるいは粒状ポリエチレンテレフタレートを水蒸気雰囲気下または水蒸気含有不活性ガス雰囲気下あるいは水蒸気含有空気雰囲気下で通常、120～200℃の温度に1分以上加熱することによって行なってもよい。

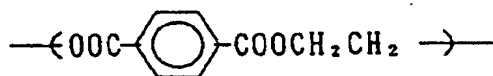
【0040】このような粒状ポリエチレンテレフタレートが供給される固相重縮合工程は、少なくとも1段からなり、重縮合温度が通常190～230℃好ましくは195～225℃であり、圧力が通常、1kg/cm²G～10Torr好ましくは常圧ないし100Torrの条件下で、窒素ガス、アルゴンガス、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で固相重縮合反応が実施される。これらの不活性ガスの中では窒素ガスが好ましい。

【0041】このようにして得られたポリエチレンテレフタレートの固有粘度は、通常0.70dl/g以上、好ましくは0.72dl/g以上であることが望ましい。このポリエチレンテレフタレートの密度は、通常1.37g/cm³以上、好ましくは1.38g/cm³以上、さらに好ましくは1.39g/cm³以上であることが望ましい。

【0042】またこのようなポリエチレンテレフタレート中に含まれるオリゴマー（下記式

【0043】

【化3】



【0044】の環状三量体である）の量は、0.50重量%以下好ましくは0.45重量%以下特に好ましくは0.40重量%以下であることが望ましい。本明細書において、ポリエチレンテレフタレート中に含まれるオリゴマーの量は、以下のようにして測定される。

【0045】すなわち所定量のポリエチレンテレフタレートをo-クロロフェノールに溶解した後、テトラヒドロフランで再析出して濾過して線状ポリエチレンテレフタレートを除いた後、次いで得られた濾液を液クロマトグ

ラフィー（島津製作所製LC7A）に供給してポリエチレンテレフタレート中に含まれるオリゴマー量を求め、この値を測定に用いたポリエチレンテレフタレート量で割って、ポリエチレンテレフタレート中に含まれるオリゴマー量（重量%）とする。

【0046】このような固相重縮合工程を経て得られた粒状ポリエチレンテレフタレートには、水蒸気処理が加えられるが、この水蒸気処理は、粒状ポリエチレンテレフタレートを水蒸気、水蒸気含有不活性ガス、水蒸気含有空気などと接触させることにより行なわれる。

【0047】粒状ポリエチレンテレフタレートと水蒸気または水蒸気含有ガスとの接触は、通常70～150℃、好ましくは70～110℃の温度の水蒸気または水蒸気含有不活性ガスあるいは水蒸気含有空気を、好ましくは粒状ポリエチレンテレフタレート1kg当り、0.5g以上の量で供給させるか、あるいは存在させて粒状ポリエチレンテレフタレートと水蒸気とを接触させることにより行なわれる。

【0048】この粒状ポリエチレンテレフタレートと水蒸気との接触は、通常5分間～10時間行なわれる。以下に粒状ポリエチレンテレフタレートと水蒸気あるいは水蒸気含有ガスとの接触処理を工業的に行なう方法を例示するが、これに限定されるものではない。また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えない。

【0049】粒状ポリエチレンテレフタレートをバッチ方式で水蒸気と接触処理をする場合は、サイロタイプの処理装置が挙げられる。すなわち粒状ポリエチレンテレフタレートをサイロへ受け入れ、バッチ方式で、水蒸気あるいは水蒸気含有ガスを供給し接触処理を行なう。あるいは回転筒型の接触処理装置に粒状ポリエチレンテレフタレートを受け入れ、回転させながら接触処理を行ない接触をさらに効率的にすることもできる。

【0050】粒状ポリエチレンテレフタレートを連続で水蒸気と接触処理する場合は塔型の処理装置に連続で粒状ポリエチレンテレフタレートを上部より受け入れ、並流あるいは向流で水蒸気を連続供給し水蒸気と接触処理させることができる。その後、水蒸気で処理した場合は粒状ポリエチレンテレフタレートを必要に応じて振動篩機、シモンカーターなどの水切り装置で水切りし、次の乾燥工程へ移送する。

【0051】水蒸気と接触処理した粒状ポリエチレンテレフタレートの乾燥は通常用いられるポリエチレンテレフタレートの乾燥処理を用いることができる。連続的に乾燥する方法としては上部より粒状ポリエチレンテレフタレートを供給し、下部より乾燥ガスを通気するホッパー型の通気乾燥機が通常使用される。乾燥ガス量を減らし、効率的に乾燥する方法としては回転ディスク型加熱方式の連続乾燥機が用いられ、少量の乾燥ガスを通気しながら、回転ディスクや外部ジャケットに加熱蒸気、加

熱媒体などを供給し粒状ポリエチレンテレフタレートの間接的に加熱乾燥することができる。

【0052】バッチ方式で乾燥する乾燥機としてはダブルコーン型回転乾燥機が用いられ、真空中であるいは真空下少量の乾燥ガスを通気しながら乾燥することができる。あるいは大気圧下で乾燥ガスを通気しながら乾燥してもよい。

【0053】乾燥ガスとしては大気空気でも差し支えないが、ポリエチレンテレフタレートの加水分解による分子量低下を防止する点からは乾燥窒素、除湿空気が好ましい。

【0054】上記のようにポリエチレンテレフタレートに水蒸気処理を施すことによって、ポリエチレンテレフタレートの固相重縮合速度が減少するとともに、該ポリエチレンテレフタレートを290℃の温度に加熱溶解して段付角板を成形した後のオリゴマー増加量を抑制することができる。

【0055】このように水蒸気処理が施されたポリエチレンテレフタレートは、上述のように固相重縮合速度が減少せしめられているが、不活性ガス雰囲気下で、215℃の温度に加熱して固相重縮合した際の重縮合速度は、0.0050dl/g・時間以下好ましくは0.0040dl/g・時間以下特に好ましくは0.0030dl/g・時間以下であることが望ましい。

【0056】本明細書では、ポリエチレンテレフタレートの固相重縮合した際の重縮合速度は、具体的には、以下のようにして測定される。粒状ポリエチレンテレフタレート60gを内径22mm、高さ80mmの円筒状ステンレス容器に充填し、密閉する。この容器は、底部に不活性ガス通気用のノズルを有し、上部から不活性ガスが系

外に放出されるようになっている。

【0057】固相重縮合は、加熱装置を有するサンドバス（日本パーカライジング(株)製、酸化アルミ）中に粒状ポリエチレンテレフタレートが充填密閉されたステンレス容器を装着固定し、不活性ガスとして窒素を通気しながら実施する。この際用いる窒素は、露点が-50℃以下であり、酸素濃度が20ppm以下であるものを使用し、ステンレス容器に供給する前に予めバス温度と同じとなるように予熱する。窒素は、毎時200Nl（標準状態）の量でステンレス容器に供給する。

【0058】サンドバスは空気により流動状態とし、サンドバスの温度が均一で温度分布がないようにする。サンドバスの加熱ヒータはバスの温度がプログラムコントローラで所定の固相重縮合温となるように制御される。

【0059】固相重縮合速度の測定は、上記のような装置を用いて、具体的には以下の方法によって定量化する。粒状ポリエチレンテレフタレートを上記のような円筒状ステンレス容器に充填密閉した状態で、サンドバス中に装着固定し、窒素を毎時200Nlの量で通気しながら、常温から170℃までを30分間で昇温し、次に

170℃で1時間保持した後、170℃から215℃までを30分間で昇温し、さらに215℃で4時間保持し、固相重縮合反応を行なう。

【0060】固相重縮合反応後、加熱を停止し、窒素通気のまま、サンドバス中の温度を70℃まで降温させ、次いでステンレス容器をサンドバスより取り出し、固相重縮合した粒状ポリエチレンテレフタレートの固有粘度dl/g（IV）を測定する。このIV値をA dl/gとする。

【0061】同様な方法で215℃での保持時間を20時間にした時の粒状ポリエチレンテレフタレートのIVを測定する。このIV値をB dl/gとする。固相重縮合速度は、次式により算出される。

【0062】

【数1】

$$R = \frac{B - A}{1.6}$$

【0063】ここに、Rは固相重縮合速度（dl/g・時間）であり、AおよびBは各々4時間後および20時間後のIV値（dl/g）である。

【0064】また上記のようにして水蒸気処理が施されたポリエチレンテレフタレートは、その後の成形過程でのオリゴマーの増加が著しく抑制される。このことは、たとえばポリエチレンテレフタレートを290℃の温度に加熱溶解して段付角板を成形した後のオリゴマー増加量を測定することにより確かめられる。本発明により水蒸気処理されたポリエチレンテレフタレートは、具体的には、温度290℃に加熱溶解して段付角板を成形した後のオリゴマー増加量y（重量%）が、 $y \leq -0.20x + 0.20$ 好ましくは $y \leq -0.20x + 0.18$ さらに好ましくは $y \leq -0.20x + 0.16$ であることが望ましい。

【0065】上記式中xは、段付角板成形前のオリゴマー濃度（重量%）である。本明細書において、粒状ポリエチレンテレフタレートから段付角板を成形した後のオリゴマー増加量y（重量%）は、以下のようにして測定される。

【0066】すなわち予めオリゴマー含有量が測定された（測定値X%）粒状ポリエチレンテレフタレート2kgを温度140℃、圧力10torrの条件で16時間以上棚段式の乾燥器を用いて乾燥して、粒状ポリエチレンテレフタレートの水分を50ppm以下にする。

【0067】次に、乾燥された粒状ポリエチレンテレフタレートを名機製作所(株)製M-70A射出成形機により、成形時には露点が-70℃の窒素をホッパー上部、スクリーフィーダーシュート部に各5ノルマル立方メートル/時間の割合でフィードし、バレル設定温度290℃、また成形機のC、/C、/C、/ノズル先の温度を260/290/290/300℃の各温度にして、

金型冷却温度15℃の条件下で射出成形して、段付角板状の成形物を得る。

【0068】段付角板状成形物の射出成形は、計量12秒、射出60秒となるようにして、乾燥された粒状ポリエチレンテレフタレートをホッパーより射出成形機に供給して行なう。また成形機内の熔融樹脂の滞留時間は約72秒とする。なお段付角板状成形物1個当りの重量は75gであり、オリゴマー測定用試料は、射出成形開始後11個～15個目のいずれか1個を用いて行なう。

【0069】段付角板状成形物1は、図1に示すような形状を有しており、A部の厚みは約6.5mmであり、B部の厚みは約5mmであり、C部の厚みは約4mmである。このC部を用いて成形物のオリゴマー増加量を調べる。

【0070】次に成形された4mm厚さの板状成形物をチップ状に切断、オリゴマー測定用試料とする。なお段付角板を構成するポリエチレンテレフタレートのオリゴマー含有量の測定は、上記と同様の方法で測定される。

【0071】このようにポリエチレンテレフタレートに水蒸気処理を施すことによって、固相重縮合速度が減少するとともに成形時にポリエチレンテレフタレート中に含まれる環状三量体などのオリゴマー類の増加を抑制できるのは、ポリエチレンテレフタレートに水蒸気処理を加えることによって、ポリエチレンテレフタレート中に含まれる重縮合触媒たとえばゲルマニウム触媒が失活し、したがって成形時に加熱されても分解反応あるいはエステル交換反応がほとんど進行せず、このため生成する環状三量体などのオリゴマー類の量が少なくなるのである。

【0072】このように本発明に係る製造方法で得られたポリエチレンテレフタレートは、成形時に生成する環状三量体などのオリゴマー類の量が少なく、したがって、射出成形機などの成形機に供給して中空成形体用ブリフォームを成形し、このブリフォームを所定形状の金型に挿入し延伸ブロー成形した後ヒートセットして中空成形容器を成形する際に、環状三量体などのオリゴマー類が金型に付着することによる金型汚れが発生しにくい。

【0073】

【発明の効果】本発明に係るポリエチレンテレフタレートの製造方法は、水蒸気または水蒸気含有ガスと接触させる水蒸気処理工程を含んでいるため、この製造方法により得られたポリエチレンテレフタレートは、成形時に生成する環状三量体などのオリゴマー類の量が少なく、しかも成形時にポリエチレンテレフタレート中に含まれる環状三量体などのオリゴマー類の総量が少ないため、成形時に金型汚れが発生しにくい。

【0074】したがって、本発明に係るポリエチレンテレフタレートの製造方法により得られたポリエチレンテレフタレートは、成形品を製造する際に頻繁に洗浄を行なう必要がなく、ボトルやフィルム、シートなどの成形

品の生産性を向上させることができ、しかも得られるボトルやフィルム、シートの白化を防止することができる。

【0075】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0076】

【実施例1】第1、第2、第3、第4および第5の反応器が槽型であり、また第6の反応器が二軸回転式の横型反応器からなる連続重縮合装置を用いて、以下のとおり操作して連続重縮合を行い、ポリエチレンテレフタレートを製造した。

【0077】予め3750重量部の反応液が滞留されており、攪拌下255℃で窒素雰囲気下に1.7kg/cm²Gの条件下に維持された第1反応器に、毎時高純度テレフタル酸1437重量部およびエチレングリコール645重量部を混合して調製されたスラリーを連続的に供給し、第1段目のエステル化反応を行った。この第1段目のエステル化反応においては、203重量部の水と3重量部のエチレングリコールとの混合液が留去された。また、この第1段目のエステル化反応物は、平均滞留時間が2.0時間になるように制御され、連続的に攪拌下260℃で0.8kg/cm²Gの条件下に維持された第2反応器に導かれた。

【0078】この反応器2においては、毎時0.35重量部の二酸化ゲルマニウムと32重量部のエチレングリコールとの均一溶液が連続的に供給されるとともに、毎時84重量部の水と7重量部のエチレングリコールとの混合液が連続的に留去されて、第2段目のエステル化反応が継続された。また、この第2段目のエステル化反応物は、平均滞留時間が2.0時間になるように制御され、連続的に攪拌下265℃で常圧の条件下に維持された第3反応器に導かれた。

【0079】この第3反応器においては、毎時1.23重量部のトリメチルホスフェートと22重量部のエチレングリコールとが混合された均一溶液が連続的に供給されるとともに、毎時21重量部の水と38重量部のエチレングリコールとの混合液が連続的に留去され、第3段目のエステル化反応が継続された。

【0080】この第3段目のエステル化反応物も平均滞留時間が2.0時間となるように制御され、連続的に攪拌下275℃で70mmHgに維持された第4反応器に導かれた。この第4反応器においては、毎時62重量部のエチレングリコールと6重量部の水との混合物が連続的に留去されて第1段目の重縮合反応が行われた。また、この第1段目の重縮合反応物は、平均滞留時間が1.0時間となるように制御され、連続的に攪拌下280℃で5mmHgに維持された第5反応器に導かれた。

【0081】この第5反応器においては、毎時26重量部のエチレングリコールと3重量部の水との混合液が連

続的に留去されて第2段目の重縮合反応が継続された。また、この第2段目の重縮合反応物は、平均滞留時間が1.0時間になるように制御され、連続的に282℃～285℃で1.8mmHg～2.5mmHgの条件下に維持された横型二軸回転式反応槽である第6反応器に導かれた。

【0082】この第6反応器においては、毎時12重量部のエチレングリコールと1重量部の水との反応液が連続的に留去されて第3段目の重縮合反応が継続された。また、この第3段目の重縮合反応物は、平均滞留時間が2.5時間となるように制御され、連続的にポリエステル抜き出し装置によって、反応器外にストランド状で抜き出され、水中に浸漬されて冷却された後、ストランドカッターによってチップ状に裁断された。以上の液相重合によって得られたポリエチレンテレフタレートのα-クロロフェノール中で25℃で測定した固有粘度1Vは0.57dl/gであり、またジオキシエチレンテレフタレート成分の含有量は2.50モル%であった。

【0083】さらに、その液相重合によるポリエチレンテレフタレートは、窒素雰囲気下約140℃で約15時間乾燥するとともに結晶化を行った後、塔型の固相重合器に装填し、窒素雰囲気下205℃で15時間固相重合を行った。このようにして得られたポリエチレンテレフタレートのα-クロロフェノール中で25℃で測定した固有粘度は0.80dl/gであり、密度は1.40g/cm³であり、オリゴマー含有量は0.31重量%であり、またそのジオキシエチレンテレフタレート成分の含量は2.53モル%であった。

【0084】このようにして得られたポリエチレンテレフタレート(A)をステンレス容器に5kgを充填し、約100℃の水蒸気を毎時0.5kgの量で30分間通蒸して、水処理を行なった。

【0085】次に、ポリエチレンテレフタレートを14*

*0℃で14時間窒素中で乾燥した。乾燥ポリエチレンテレフタレートをすでに本明細書中で説明したようにして窒素ガス雰囲気下で215℃の温度に加熱して固相重縮合処理した重縮合速度は、0.0052dl/g・時間であった。

【0086】また該ポリエチレンテレフタレート(名機製作所(株)製M-70A)を射出成形機で290℃において成型した段付角板状の成形物のオリゴマー含有量は0.40重量%であり、オリゴマー増加量は0.09重量%であった。

【0087】

【実施例2】実施例1において、ポリエチレンテレフタレート(A)を加圧タイプのステンレス容器に5kgを充填し、0.43kg/cm²の水蒸気(飽和温度110℃)を毎時0.5kgの割合で30分間通蒸して、水処理を行なった以外は、実施例1と同様にした。

【0088】実施例1と同様の方法で乾燥後、固相重縮合速度を測定した結果、0.0048dl/g・時間であった。また、実施例1と同様の方法で成型した成形物のオリゴマー含有量は、0.37重量%であり、オリゴマー増加量は0.06重量%であった。

【0089】

【比較例1】実施例1において、水蒸気処理を行わずに得られたポリエチレンテレフタレートを140℃で14時間窒素ガス中で乾燥した後、窒素雰囲気下で215℃の温度に加熱して固相重縮合処理した重縮合速度は、0.0067dl/g・時間であった。

【0090】また該ポリエチレンテレフタレートを290℃で成型した成形物のオリゴマー含有量は0.50重量%であり、オリゴマー増加量は0.19重量%であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、段付角板状成形物の斜視図である。

【図1】

